

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-355640

(43)Date of publication of application : 26.12.2000

(51)Int.Cl.

C08L 23/00

C08K 9/04

(21)Application number : 11-238433

(71)Applicant : SEKISUI CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 25.08.1999

(72)Inventor : IWASA KOICHIRO

FUKAYA JUICHI

SHIBAYAMA KOICHI

UEDA NAOKI

(30)Priority

Priority number : 11104380

Priority date : 12.04.1999

Priority country : JP

(54) POLYOLEFIN COMPOSITE MATERIAL

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a polyolefin composite material excellent in mechanical properties, thermal characteristics, and gas barrier properties.

SOLUTION: Provided is a composite polyolefin resin material comprising 100 pts.wt. polyolefin resin and 0.1-50 pts.wt. organomodified layered silicate, wherein the organomodified layered silicate is one in which the metal ions contained as exchangeable cations in the crystal structure are ion-exchanged with a cationic surfactant and in which the hydroxyl groups on the crystal side surface (A) of the silicate are chemically modified with a chemical substance terminated with a functional group having the ability to chemically bond to the hydroxyl groups or having a chemical affinity therefor.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

11.12.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-355640

(P2000-355640A)

(43) 公開日 平成12年12月26日 (2000. 12. 26)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テーマコード(参考)

C 0 8 L 23/00

C 0 8 L 23/00

4 J 0 0 2

C 0 8 K 9/04

C 0 8 K 9/04

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願平11-238433

(22) 出願日 平成11年 8 月25日 (1999. 8. 25)

(31) 優先権主張番号 特願平11-104380

(32) 優先日 平成11年 4 月12日 (1999. 4. 12)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000002174

積水化学工業株式会社

大阪府大阪市北区西天満 2 丁目 4 番 4 号

(72) 発明者 岩佐 航一郎

京都市南区上鳥羽上調子町 2 - 2 積水化学工業株式会社内

(72) 発明者 深谷 重一

京都市南区上鳥羽上調子町 2 - 2 積水化学工業株式会社内

(72) 発明者 柴山 晃一

京都市南区上鳥羽上調子町 2 - 2 積水化学工業株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリオレフィン系複合材料

(57) 【要約】

【課題】 機械的強度、熱適特性及びガスバリアー性に優れたポリオレフィン系複合材料を提供する。

【解決手段】 ポリオレフィン系樹脂 100 重量部及び有機化層状珪酸塩 0. 1 ~ 50 重量部からなるポリオレフィン系樹脂複合材料であって、前記有機化層状珪酸塩が、結晶構造中に交換性カチオンとして含有する金属イオンがカチオン系界面活性剤にてイオン交換された有機化層状珪酸塩であり、且つ該有機化層状珪酸塩の結晶側面 (A) の水酸基が、水酸基との化学結合性もしくは化学親和性を有する官能基を分子の末端に有する化学物質によって化学修飾されて成ることを特徴とするポリオレフィン系樹脂複合材料。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリオレフィン系樹脂100重量部及び有機化層状珪酸塩0.1～50重量部からなるポリオレフィン系樹脂複合材料であって、前記有機化層状珪酸塩が、結晶構造中に交換性カチオンとして含有する金属イオンがカチオン系界面活性剤にてイオン交換された有機化層状珪酸塩であり、且つ該有機化層状珪酸塩の結晶側面の水酸基が、水酸基との化学結合性もしくは化学親和性を有する官能基を分子の末端に有する化学物質にて化学修飾されて成ることを特徴とするポリオレフィン系樹脂複合材料。

【請求項2】 水酸基との化学結合性もしくは化学親和性を有する官能基が、アルコキシ基、アルコキシシリル基、エポキシ基、カルボキシ基、水酸基、無水マレイン酸基、イソシアネート基及びアルデヒド基の内の1種であることを特徴とする請求項1記載のポリオレフィン系樹脂複合材料。

【請求項3】 化学物質が炭素原子を2個以上含有することを特徴とする請求項1又は2記載のポリオレフィン系樹脂複合材料。

【請求項4】 化学物質が、分子末端に水酸基との化学結合性もしくは化学親和性を有する官能基以外に、反応性官能基を1個以上含有することを特徴とする請求項1～3いずれかに記載のポリオレフィン系複合材料。

【請求項5】 反応性官能基が、ビニル基、アミノ基、エポキシ基のうちの1種以上より選ばれる反応性官能基であることを特徴とする請求項1～4いずれかに記載のポリオレフィン系樹脂複合材料。

【請求項6】 化学物質が炭素原子を12個以上含む直鎖を含有してなることを特徴とする請求項1～5いずれかに記載のポリオレフィン系樹脂複合材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、ポリオレフィン系樹脂と有機化層状珪酸塩とから構成されたポリオレフィン系複合材料に関する。

【0002】

【従来の技術】 ポリマー材料の機械物性、熱的特性、ガスバリア性等の性質を改善するために、層状珪酸塩を有機ポリマー中に分散させることが、従来より行われている。粘土鉱物を構成する層状珪酸塩は、極めて微細な薄片状結晶がイオン結合により凝集されたものであり、この凝集構造を化学的または物理的な手段により離散し、有機ポリマー中に薄片を均一に分散させることにより上記ポリマー材料の特性を改善しようとするものである。

【0003】 例えば特公平8-22946号公報には、アミノカルボン酸を層状珪酸塩にインターカレートすることで層間の間隔を予め拡げておき、次いでポリアミドモノマーである ϵ -カプロラクタムを層間に挿入させる

と同時に重縮合させることによって、ポリアミド樹脂中に層状珪酸塩の薄片を均一に分散させた構造を形成することが出来ることが開示されている。しかし、非極性ポリマーであるポリエチレンやポリプロピレン等のポリオレフィン系樹脂に元来親水性の高い層状珪酸塩を均一に分散させることは一般に極めて困難であるから、上記方法をそのまま適用することは出来ない。

【0004】 この問題を解決するために、例えば特開平9-183910号公報では、有機化層状珪酸塩を溶媒で膨潤分散させた有機分散液とビニル系高分子化合物を溶融状態で混合することによって、層状珪酸塩をポリマー中に分散するという方法が開示されており、特開平10-182892号公報では、有機化層状珪酸塩と、水素結合性官能基を含有するポリオレフィンオリゴマー及びポリオレフィンポリマーを溶融混練することによって、層状珪酸塩の単位層の層間がポリマー中で無限膨潤したポリオレフィン系樹脂複合材料を調製することが出来ることが開示されている。特開平9-183910号公報記載の方法は溶媒の使用が必須で酸素バリア性については改善効果がみられるものの、残存溶媒が簡単には抜けきらないためか、曲げ弾性率はほとんど向上されなかった。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 しかし、本発明者らの検討によれば、特開平9-183910号公報記載の方法は溶媒の使用が必須であり、得られる複合材料は、残存溶媒が抜け切らないためか、曲げ弾性率等の強度が十分なものとはいえなかった。更に、ポリマーの溶解工程、有機化層状珪酸塩の膨潤化工程、溶媒除去工程等の煩雑な工程を含むために工業的側面からは必ずしも実際的でない。

【0006】 又、特開平10-182892号公報記載の、層状珪酸塩の結晶薄片をポリマー中に均一に分散させた材料を工業材料として使用することは、以下の如く実際上は極めて困難であった。即ち、ポリオレフィンオリゴマー中の官能基と層状珪酸塩表面の水酸基とを溶融混練中に反応させる為、必ずしも層状珪酸塩の水酸基が前記オリゴマーの官能基により効率的に処理されるわけではなく、その為に、実際に層状珪酸塩の均一分散を達成する為には多量のオリゴマーが必要となり、このようなオリゴマー成分がポリマー中に多量に含有されることは、物性およびコストの点から好ましくないからである。

【0007】 本発明は、上記従来のポリオレフィン系樹脂と層状珪酸塩とから構成されたポリオレフィン系複合材料の問題点に鑑み、機械的強度、熱的特性及びガスバリア性に優れたポリオレフィン系樹脂複合材料を提供しようとすることを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】 上記目的を達成するため

に、請求項1記載の本発明（以下、「本発明1」という）は、ポリオレフィン系樹脂100重量部及び有機化層状珪酸塩0.1～50重量部からなるポリオレフィン系樹脂複合材料であって、前記有機化層状珪酸塩が、結晶構造中に交換性カチオンとして含有する金属イオンがカチオン系界面活性剤によってイオン交換された有機化層状珪酸塩であり、且つ有機化層状珪酸塩の結晶側面の水酸基が、水酸基との化学結合性もしくは化学親和性を有する官能基を分子の末端に有する化学物質によって、化学修飾されてなることを特徴とするポリオレフィン系樹脂複合材料を提供する。

【0009】請求項2記載の本発明（以下、「本発明2」という）は、水酸基との化学結合性もしくは化学親和性を有する官能基が、アルコキシ基、アルコキシシリル基、エポキシ基、カルボキシ基、水酸基、無水マレイン酸基、イソシアネート基及びアルデヒド基の内の1種であることを特徴とする請求項1記載のポリオレフィン系樹脂複合材料を提供する。

【0010】請求項3記載の本発明（以下、「本発明3」という）は、化学物質が炭素原子を2個以上有するものであることを特徴とする請求項1又は2記載のポリオレフィン系樹脂複合材料を提供する。

【0011】請求項4記載の本発明（以下、「本発明4」という）は、化学物質が、分子末端に水酸基との化学結合性もしくは化学親和性を有する官能基以外に、反応性官能基を1個以上含有することを特徴とする請求項

形状異方性効果＝結晶側面（A）の面積／層状結晶表面（B）の面積…（1）

【0015】本発明に用いられる層状珪酸塩の陽イオン交換容量は特に限定されず、50～200ミリ当量／100gであることが好ましい。50ミリ当量／100g未満の場合には、結晶層間にイオン交換によりインターカレートされるカチオン系界面活性剤の量が少ない為に、層間が十分に非極性化されない場合があり、一方、200ミリ当量／100gを越える場合には、層状珪酸塩の層間の結合力が強固となり、結晶薄片をデラミネートすることが困難な場合があるからである。

【0016】本発明のポリオレフィン系樹脂複合材料を得る際に用いられるカチオン系界面活性剤については、特に限定されるものではないが、4級アンモニウム塩、4級ホスホニウム塩等が挙げられ、好ましくは炭素数8以上のアルキル鎖を有する4級アンモニウム塩が用いられる。炭素数が8以上のアルキル鎖を含有しない場合には、アルキルアンモニウムイオンの親水性が強く、層状珪酸塩の層間を十分に非極性化することが困難となる。

【0017】4級アンモニウム塩としては、例えば、ラウリルトリメチルアンモニウム塩、ステアリルトリメチルアンモニウム塩、トリオクチルアンモニウム塩、ジステアリルジメチルアンモニウム塩（以下、DSDMと略記する場合がある）、ジ硬化牛脂ジメチルアンモニウム塩、ジステアリルジベンジルアンモニウム塩等が挙げら

1～3何れか1に記載のポリオレフィン系樹脂複合材料を提供する。

【0012】請求項5記載の本発明（以下、「本発明5」という）は、反応性官能基が、ビニル基、アミノ基、エポキシ基のうちの1種以上より選ばれる反応性官能基であることを特徴とする請求項1～4いずれかに記載のポリオレフィン系樹脂複合材料を提供する。

【0013】請求項6記載の本発明（以下、「本発明6」という）は、化学物質が炭素原子を12個以上含む直鎖を含有してなることを特徴とする請求項1～5いずれかに記載のポリオレフィン系樹脂複合材料を提供する。以下、本発明を更に詳細に説明する。

【0014】本発明における層状珪酸塩とは、層間に交換性陽イオンを有する珪酸塩鉱物を意味し、通常、厚さが約1nm、平均アスペクト比がおおよそ20～200程度の微細な薄片状結晶がイオン結合により凝集してなるものである。層状珪酸塩の種類は特に限定されず、モンモリロナイト、サポナイト、ヘクトライト、バイデライト、スティブンスサイト、ノントロナイトなどのスメクタイト系粘土鉱物のほか、パーミキュライト、ハロイサイト、及び膨潤性マイカなどが挙げられ、天然のものでも合成されたものでも用いることが出来る。複合材料の機械強度やガスバリア性の面から、計算式（1）にて定義される形状異方性効果が大きい膨潤性マイカが特に好ましい。

れる。

【0018】本発明において用いられるポリオレフィン系樹脂については、特に限定されず、プロピレンの単独重合体、プロピレンとエチレンのランダム及びブロック共重合体、エチレンの単独重合体、エチレンと α -オレフィンの共重合体、ポリブテンの単独重合体、ポリイソブレンの単独重合体等が挙げられる。 α -オレフィンとしては、例えば、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘプテン、1-オクテン等が挙げられる。またこれらのポリオレフィン系樹脂は得られる物性を考慮した上で、適当な組み合わせにてブレンドされていても構わない。また、本発明に用いるポリオレフィン系樹脂の分子量及び分子量分布は特に制限されず、重量平均分子量は通常5,000～5,000,000、好ましくは20,000～300,000であり、（重量平均分子量 M_w ／数平均分子量 M_n ）で表される分子量分布は通常2～80、好ましくは3～40とされる。

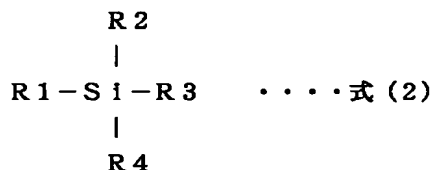
【0019】本発明に用いられるポリオレフィン系樹脂には適宜添加剤が添加されていても構わない。酸化防止剤、耐光剤、紫外線吸収剤、滑剤等、難燃剤、帯電防止剤、等の添加剤は、所望の物性を得る為に適宜用いられる。結晶核剤となり得るものを少量添加して、結晶を微

細化して、物性を均一化する補助とすることも可能である。

【0020】上記「水酸基との化学結合性もしくは化学親和性を有する官能基」は、特に限定されないが、少なくとも水酸基との化学親和性を有する官能基である必要があり、本発明2の如く、アルコキシ基、アルコキシシリル基、エポキシ基、カルボキシル基、水酸基又は無水マレイン酸基、イソシアネート基、アルデヒド基等が好ましく用いられる。

【0021】これらの官能基を有する、化合物、オリゴマー、ポリマー等の化学物質について以下に説明する。この様な化学物質としては、例えば、前記官能基を含むシラン化合物、チタネート化合物、グリシジル化合物、カルボン酸類、アルコール類等が挙げられ、好ましくは、アルコキシシリル基を有する化学物質が用いられる。アルコキシシリル基を含有する化合物として、例えば、シランカップリング剤が挙げられ、アルコキシシリル基を有するシランカップリング剤は一般式(2)にて表すことが出来る。

【0022】



【0023】一般式(2)中、R1としては、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ヘキシル、オクタデシル、さらには炭素原子を12個以上含有するアルキル基が挙げられる。請求項6に示すように、該化学物質は炭素原子を12個以上含有することがより好ましい。これは以下のような理由によるものである。

【0024】すなわち前記のように、結晶側面(A)上の水酸基と反応または水素結合する該化学物質は、ポリオレフィン系樹脂と混練を行う際に樹脂の分子鎖と絡み合うことにより、結晶薄片を引き剥がす物理化学的発生点として作用する為、該化学組成物の分子量を大きくすることにより分子鎖の絡み合いの効果が増大させ、その結果層状珪酸塩の各薄片はさらに引き剥がれ易くせしめることが可能となる。またR1中には、請求項4に記載のように、該化学物質の分子末端に水酸基と化学結合性もしくは化学親和性を有する官能基以外に、反応性官能基を含んでも構わない。反応性官能基として、アミノプロピル基、N-β(アミノエチル)γ-アミノプロピル基、ビニル基、エポキシ基、無水マレイン酸基、アルコキシ基、カルボキシル基、水酸基等が挙げられる。これらの反応性官能基を用いる理由は以下のような点にある。

【0025】すなわち、これらの反応性官能基と反応する適当な試薬と反応せしめることにより、R1を鎖延長(或いは分子量増大)せしめることが出来る。このこと

により、分子鎖の絡み合いの効果をさらに高め、層状珪酸塩の各薄片は引き剥がれ易くせしめることが可能となる。反応性官能基と反応させる試薬については特に限定されるものではない。また、マトリックス樹脂として使用するポリオレフィン樹脂と直接反応させてすることも前記の理由から自明のように効果的である。

【0026】反応性官能基としては、上記に上げた中でも、請求項5に示すように、ビニル基、アミノ基、エポキシ基であることがより好ましい。反応性官能基としてビニル基を用いる場合には、ビニル基を有する試薬やアルキル基との間に、熱、ラジカル開始剤、紫外線、電子線等のトリガーにより簡便に化学結合を形成せしめることが出来る。また反応性官能基としてアミノ基を用いる場合には、イソシアネート基や無水マレイン基、カルボキシル基、カルボニル基を有する試薬との間に、熱、酸、塩基等のトリガーにより簡便に化学結合を形成せしめることが出来る。また反応性官能基としてエポキシ基を有するを用いる場合には、水酸基を有する試薬等との間に、熱、酸、塩基等のトリガーにより簡便に化学結合を形成せしめることが出来る。

【0027】R2、R3、R4の何れかが水酸基との化学結合性もしくは化学親和性を有する官能基を有するものでない場合は、その構造について特に限定されるものではないが、メチル基、エチル基、メトキシ基、エトキシ基等が例として挙げられる。

【0028】化学物質としては、本発明4記載の如く、炭素原子を2個以上有するものが好ましく、その例としては、上記一般式(2)で表わすことができるシランカップリング剤でもあり、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリス(βメトキシエトキシ)シラン、γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、γ-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、γ-アミノプロピルジメチルメトキシシラン、γ-アミノプロピルトリエトキシシラン、γ-アミノプロピルメチルジエトキシシラン、γ-アミノプロピルジメチルエトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、トリメチルメトキシシラン、ヘキシルトリメトキシシラン、ヘキシルトリエトキシシラン、N-β(アミノエチル)γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-β(アミノエチル)γ-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-β(アミノエチル)γ-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、オクタデシルトリメトキシシラン、オクタデシルトリエトキシシラン、γ-メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、γ-メタクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン、γ-メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルメチルトリエトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン等を挙げる事が出来る。

【0029】本発明における「有機化層状珪酸塩」とは、層状珪酸塩の層間に前記カチオン系界面活性剤を含有し、且つ、層状珪酸塩の結晶側面が、水酸基と化学結合する官能基もしくは化学親和性を有する官能基を分子の末端に有する化学物質にて化学修飾されて成るものであり、本発明のポリオレフィン系樹脂複合材料は、ポリオレフィン系樹脂100重量部に対し及び有機化層状珪酸塩0.1～50重量部から構成される。

【0030】本発明4における反応性官能基については、例えばビニル基、エポキシ基、無水マレイン酸基、アルコキシ基、カルボキシル基、水酸基等が挙げられる。またこれらの官能基を適宜ポリオレフィン系樹脂と反応させることにより、前述のように、デラミネートを生じる物理化学的活性点として作用させることができる。例えば、ビニル基を官能基として用いる場合には、適当な半減期温度を有するラジカル発生剤、過酸化物等を混練の際に用いることにより、ポリオレフィン樹脂とのグラフト反応をさせることが可能となる。

【0031】（作用）本発明において最も注目すべきことは、有機化層状珪酸塩の結晶側面の水酸基を、水酸基との化学結合性もしくは化学親和性を有する官能基を分子の末端に有する化学組物質にて効率的に化学修飾することにある。これにより、少量の化学物質にて、有機化層状珪酸塩の結晶表面の水酸基を効率的に処理することが可能となる。さらには、該化学組成物は層状珪酸塩の結晶の端面に結合する為、各結晶薄片をデラミネートするに際しての物理化学的な活性点として作用することが期待出来ることとなった。以下、本発明の作用効果について詳述する。

【0032】一般に層状珪酸塩(1)の結晶薄片は、例えば図2に示すモンモリロナイトの様に、珪素等のイオンの回りに4つの酸素イオンが配位した4面体(11)、アルミニウム等のイオンの回りに6つの酸素イオン又は水酸基イオンが配位した8面体(12)から構成され、各々の結晶薄片は、層状結晶表面(B)上にナトリウムやカルシウム等のイオンが配列することによりイオン結合力により結びつけられている。上記層状珪酸塩は、層間のナトリウムイオンやカルシウムイオンを例えばアルキルアンモニウム塩等のようなカチオン性界面活性剤とイオン交換することが可能である。該アルキルアンモニウム塩として、例えばジステアリルジメチルアンモニウム塩等の非極性性の高いカチオン種を用いることで、層状結晶表面(B)は非極性化され、非極性ポリマー中における層状珪酸塩の分散性は比較的改善される。

【0033】しかしながら、結晶側面(A)上に存在する水酸基は上記イオン交換後も極性サイトとして残存しており、これが、有機化層状珪酸塩が非極性ポリマー中に均一分散し得ない一因でもある。本発明においては、結晶側面(A)上に存在する水酸基を、水酸基との化学結合性もしくは化学親和性を有する官能基を分子の末端

に有する化学物質にて化学修飾するので、非極性ポリマーであるポリオレフィン系樹脂と層状珪酸塩の相溶性は著しく改善され、層状珪酸塩をポリマー中に容易に均一分散することが可能となる。更に、請求項2に記載のように、上記化学物質が炭素原子を2個以上有するものであることにより、非極性ポリマーであるポリオレフィン系樹脂との相溶性はより一層改善される。

【0034】又、結晶側面(A)上の水酸基と反応または水素結合する上記化学物質は、ポリオレフィン系樹脂と混練を行う際に樹脂の分子鎖と絡み合うことにより、結晶薄片を引き剥がす物理化学的発生点として作用する。即ち、結晶薄片を引き剥がす(＝デラミネート)為の応力は、上記化学物質が層状結晶表面(B)上に存在する場合に比較してはるかに小さくて済む。これは、図3に示す様なモデルにて容易に説明することができる。すなわち、接着シート(3)を被着基板(4)から引き剥がすことを想定すると、図3(b)の如くシートの中心付近を持って矢印方向に引っ張り力を与えて引き剥がすよりも、図3(a)の如くシートの端部を持って矢印方向に引っ張り力を与えて引き剥がす方が、遥かに小さな力でシートを引き剥がすことが可能である。この機構に従えば、上記化学物質をポリオレフィン系樹脂と反応させることによって、混練の際に発生するデラミネートの為の応力をさらに向上することができることが、容易に推察出来る。

【0035】特開平10-182892号公報に開示された発明では、このような点が考慮されておらず、従って、均一分散の達成が困難であることが、本発明の研究者らの研究により明らかにされたものである。一般に、層状珪酸塩の結晶薄片がポリマー中に分散すればする程、ポリオレフィン系樹脂と層状珪酸塩との複合材料の弾性率は著しく向上する。この現象は、層状珪酸塩と樹脂との界面の面積が、結晶薄片の分散の向上に伴い増大することにより説明することができる。即ち、ポリマーと無機結晶との接着面においてポリマーの分子運動が拘束されることにより、ポリマー弾性率等の力学強度が増大する為、結晶薄片の分散割合が向上する程、効率的にポリマー強度を増大させることができる。

【0036】また、層状珪酸塩の結晶薄片がポリマー中に微細に分散すればするほどポリオレフィン系樹脂複合材料のガスバリアー性は著しく向上する。無機物に比較してポリマーはガス分子が遙かに拡散しやすいため、本発明複合材料中をガス分子が拡散する際には、図4に示すように層状珪酸塩(1)を迂回しながらポリオレフィン系樹脂(2)中を拡散する。従ってこの場合も、結晶薄片の分散割合が向上する程、効率的にガスバリアーを増大させることができる。本発明複合材料を得る方法を用いることにより、結晶薄片の分散割合を著しく向上させることが出来、その結果、機械的強度やガスバリアー性に優れたポリオレフィン材料が得られるわけであ

る。

【0037】一方、特開平9-183910号公報に記載された方法は、予め有機溶媒を層状珪酸塩の層間に含浸させて層間距離を開いておくことで、結晶薄片の分散性を上昇させることを狙ったものであるが、実際には、酸素バリア性については改善効果がみられるものの、残存溶媒が簡単には抜けきらないためか、曲げ弾性率はほとんど向上しなかった。押出機のベント口程度では溶媒を完全に除去するのは困難であり、その意味で工業的見地からの採用は困難な手法であると考えられる。本発明複合材料を得た方法を展開することにより、分子鎖の拘束による耐熱変形温度の上昇が期待出来、また、燃焼ガスの拡散の抑制効果や無機結晶による核剤効果も期待出来るので、ポリオレフィン樹脂の耐熱性、難燃性、寸法安定性等、諸物性についても大幅に向上させることが可能である。

【0038】

【実施例】〔用いた原材料〕以下の実施例、比較例で用いた原材料について説明する。

*層状珪酸塩

層状珪酸塩として、以下に示す鉱物を用いた。

- ・モンモリロナイト：豊順鉱業製モンモリロナイト（商品名：ベンゲルA）
- ・膨潤性マイカ：コープケミカル製膨潤性マイカ（商品名：ME-100）

【0039】*カチオン系界面活性剤含有層状珪酸塩

カチオン系界面活性剤を含有する層状珪酸塩として、以下に示す資材を用いた。

- ・DSDM変性モンモリロナイト：豊順鉱業製DSDM変性モンモリロナイト（商品名：ニューエスベンD＝ジステアリルジメチルアンモニウムクロライドにてモンモリロナイト層間のナトリウムイオンを全量イオン交換した有機化モンモリロナイト）
- ・DSDM変性膨潤性マイカ：コープケミカル製DSDM変性膨潤性マイカ（商品名：MAE＝ジステアリルジメチルアンモニウムクロライドにてモンモリロナイト層間のナトリウムイオンを全量イオン交換した有機化膨潤性マイカ）

【0040】*結晶表面（A）を修飾する化学組成物

結晶表面（A）を修飾する化学組成物として以下の各組成物を用いた。

- ・アミノプロビルトリメトキシシラン（信越化学製 試薬）
- ・オクタデシルトリメトキシシラン（信越化学製 試薬）
- ・メタクリロキシトリメトキシシラン（信越化学製 試薬）
- ・ビニルトリメトキシシラン（信越化学製 試薬）
- ・γ-グリシドキシプロビルトリメトキシシラン（信越化学製 試薬）

- ・両末端アルコキシシリルポリイソブチレン（重量平均分子量2万 鐘淵化学商品名：エピオン）

【0041】*ポリオレフィン系樹脂組成物

ポリオレフィン系樹脂として以下の各組成物を用いた。

- ・ポリプロピレン（日本ポリケム 商品名：EA9）
- ・ポリエチレン（日本ポリケム 商品名：HB530）

【0042】*過酸化物

メタクリロキシトリメトキシシラン、或いはビニルトリメトキシシランに含有される不飽和結合をポリプロピレン樹脂に対してグラフト反応させることを目的として、下記の過酸化物を用いた。

- ・2,5-ジメチル-2,5-ビス（t-ブチルペルオキシ）ヘキサン（日本油脂製 商品名：パーヘキサ25B、半減期1分の温度＝180℃）

【0043】*反応性試薬

アミノプロビルトリメトキシシラン（信越化学製 試薬）処理した層状珪酸塩に対して化学反応をさせる試薬として、以下の化合物を使用した。

- ・ステアリルアルコール（和光純薬 試薬）
- ・エピクロロヒドリン（和光純薬 試薬）

【0044】*ポリオレフィン系オリゴマー

従来技術との比較に用いる樹脂オリゴマーとして以下の各組成物を用いた。

- ・無水マレイン酸変性ポリプロピレンオリゴマー（三洋化成製 商品名：ユーメックス1001、官能基含有量＝0.23mmol/g）

【0045】*分散スラリー調製用有機溶媒

従来技術との比較に用いる溶媒として以下の有機溶媒を用いた。有機化スラリーの層間に含浸し、層間距離を拡張する目的で用いられるものである。

- ・キシレン（和光純薬 試薬）

【0046】〔結晶側面（A）の処理方法〕以下に示す方法により、処理粉末A～F及び未処理粉末を調製した。

処理粉末A：DSDM変性モンモリロナイト500gをヘンシェルミキサー中で攪拌しながら、アミノプロビルトリメトキシシランの2wt%水溶液100gを3分間かけて滴下した。滴下終了後、さらに10分間の攪拌を行った。該処理粉末を70℃に温調した減圧乾燥機中に保持し、8hr乾燥を行った粉末を、処理粉末Aとした。

処理粉末B：上記処理粉末Aの作成方法のうち、アミノプロビルトリメトキシシランの代わりにオクタデシルトリメトキシシランを用いて、処理粉末Bを調製した。

処理粉末C：上記処理粉末Aの作成方法のうち、アミノプロビルトリメトキシシランの代わりにメタクリロキシトリメトキシシランを用いて、処理粉末Cを調製した。

処理粉末C-2：上記処理粉末Aの作成方法のうち、アミノプロビルトリメトキシシランの代わりにビニルトリメトキシシランを用いて、処理粉末C-2を調製した。

処理粉末C-3：上記処理粉末Aの作成方法のうち、アミノプロピルトリメトキシシランの替わりにグリシドキシプロピルトリメトキシシランを用いて、処理粉末C-3を調製した。

処理粉末C-4：上記処理粉末Aの作成方法のうち、アミノプロピルトリメトキシシランの替わりに両末端アルコキシシリルポリイソブチレンを用いて、処理粉末C-4を調製した。

処理粉末D：上記処理粉末Aの作成方法のうち、DSDM変性モンモリロナイトの替わりに有機化膨潤性マイカを用いて、処理粉末Dを調製した。

処理粉末E：上記処理粉末Aの作成方法のうち、DSDM変性モンモリロナイトの替わりにモンモリロナイトを用いて、処理粉末Eを調製した。

処理粉末F：上記処理粉末Aの作成方法のうち、DSDM変性モンモリロナイトの替わりにモンモリロナイトを

用いて、さらにアミノプロピルトリメトキシシランの替わりにオクタデシルトリメトキシシランを用いて、処理粉末Fを調製した。

未処理粉末：DSDM変性モンモリロナイトを用いた。

処理粉末C-3とエピクロルヒドリンとの反応：グリシドキシプロピルトリメトキシシランの5倍量のエピクロルヒドリンを反応させた。

処理粉末Aとエピクロルヒドリンとステアリルアルコールの反応：アミノプロピルトリメトキシシランとエピクロルヒドリンを反応させた後に、更に、ステアリルアルコールを加えて反応させた。

これら処理粉末、未処理粉末の処理等に用いた層状珪酸塩や内容等を表1に示した。

【0047】

【表1】

| | 層状珪酸塩 | イオン交換に用いた有機物 | 結晶表面(A)を修飾する化学物質 |
|----------|----------|---------------------|---------------------|
| 処理粉末 A | モンモリロナイト | ジステアリルジメチル4級アンモニウム塩 | アミノプロピルトリメトキシシラン |
| 処理粉末 B | モンモリロナイト | ジステアリルジメチル4級アンモニウム塩 | オクタデシルトリメトキシシラン |
| 処理粉末 C | モンモリロナイト | ジステアリルジメチル4級アンモニウム塩 | メタクリロキシトリメトキシシラン |
| 処理粉末 C-2 | モンモリロナイト | ジステアリルジメチル4級アンモニウム塩 | ビニルトリメトキシシラン |
| 処理粉末 C-3 | モンモリロナイト | ジステアリルジメチル4級アンモニウム塩 | グリシドキシプロピルトリメトキシシラン |
| 処理粉末 C-4 | モンモリロナイト | ジステアリルジメチル4級アンモニウム塩 | 両末端アルコキシシリルポリイソブチレン |
| 処理粉末 D | 膨潤性マイカ | ジステアリルジメチル4級アンモニウム塩 | アミノプロピルトリメトキシシラン |
| 処理粉末 E | モンモリロナイト | | アミノプロピルトリメトキシシラン |
| 処理粉末 F | モンモリロナイト | | オクタデシルトリメトキシシラン |
| 未処理粉末 | モンモリロナイト | ジステアリルジメチル4級アンモニウム塩 | |

【0048】〔評価用サンプル作成方法〕日本製鋼所製小型押出機（TEX30）中に、樹脂と上記各処理粉末が重量比率で92.7/7.7となるようにフィードし、設定温度200℃にて溶融混練し、押し出されたストランドをペレタイザーにてペレット化した。得られたペレットを200℃にて温調した熱プレスにより厚さ2mmまたは厚さ100μmの板状物を成形した。尚、投入物が液体の場合には、プランジャーポンプやギャポンプを用いて、押出機途中から所定の混合割合にて投入した。後述の比較例3に示す液状の過酸化化物（パーヘキサ25B）の投入については、プランジャーポンプを用いた。また後述の比較例8については、未処理粉末を粉末の9倍重量のキシレン中に投入し1時間攪拌することでスラリー化し、該スラリーをギャポンプを用いて押出途中に投入し、更に押出機付属のベント口により脱溶媒したものである。

【0049】〔サンプル評価法〕

（曲げ弾性率）上記2mm厚の板状物から試験片を切り出し、JIS K7207に規定される方法にて、テンシロン試験機を用いて測定した。

（ガスバリアー性）上記100μm厚の板状物から試験片を切り出し、酸素透過性試験機（モダンコントロール社製：装置名 Oxttran-Twin）にて酸素ガスの透過速度を測定した。

【0050】実施例1～5および比較例1～8

上記ポリオレフィン系樹脂と各種処理粉末とを用い、上記サンプル作成方法によって本発明ポリオレフィン系樹脂複合材料のサンプルを作成し、上記評価法に従って得た物性評価結果を表2に示した。実施例および比較例に行った各資材の配合割合、およびサンプルの物性評価結果を併せて表2に示した。

【0051】

【表2】

| | 投入粉末 | ポリオレフィン系樹脂 | 曲げ弾性率 (Gpa) | 酸素透過率 (cc/cm ² /日) |
|---------|--|--------------------------------|----------------|----------------------------------|
| 実施例 1 | 処理粉末A | EA9 | 2.79 | 130 |
| 実施例 2 | 処理粉末B | EA9 | 2.74 | 122 |
| 実施例 3 | 処理粉末C | EA9/パーブチルDを 99.9/0.1の割合で混合 | 3.22 | 142 |
| 実施例 3-2 | 処理粉末C-2 | EA9/パーブチルDを 99.9/0.1の割合で混合 | 3.11 | 137 |
| 実施例 3-3 | 処理粉末C-3とエピクロロヒドリンの 反応生成物 | EA9 | 2.69 | 166 |
| 実施例 3-4 | 処理粉末Aとエピクロロヒドリンと ステアリアルアルコールとの反応生成物 | EA9 | 2.99 | 143 |
| 実施例 3-5 | 処理粉末C-4 | EA9 | 2.78 | 158 |
| 実施例 4 | 処理粉末D | EA9 | 3.42 | 120 |
| 実施例 5 | 処理粉末A | HB530 | 2.12 | |
| 比較例 1 | | EA9 | 1.37 | 284 |
| 比較例 2 | | HB530 | 0.76 | |
| 比較例 3 | 未処理粉末 | EA9 | 1.46 | 241 |
| 比較例 4 | 処理粉末E | EA9 | 1.72 | 220 |
| 比較例 5 | 処理粉末F | EA9 | 1.48 | 242 |
| 比較例 6 | 未処理粉末 | EA9/ユーメックス1001 を80/20の割合で混合 | 2.12 | 280 |
| 比較例 7 | 未処理粉末 | EA9/ユーメックス1001 を90/10の割合で混合 | 1.98 | 205 |
| 比較例 8 | 未処理粉末/キシレンを 1/9の割合で混合 | EA9 | 1.33 | 205 |

【0052】比較例1及び比較例2はポリプロピレン樹脂単独及びポリエチレン樹脂単独で押出を行ったサンプルについて物性を評価したものである。ポリプロピレン樹脂単独押出品では曲げ弾性率が1.37Gpa、酸素透過性が284cc/cm²/日であった。これに比較して、比較例3に示すように、カチオン系界面活性剤のみで有機処理を行った層状珪酸塩を用いる場合には、曲げ弾性率が1.46Gpa、酸素バリアー性が241cc/cm²/日とやや改善されるにとどまった。これに対し、特開平10-182892に開示の水素結合性官能基を有するポリオレフィンオリゴマーを用いると、比較例7に示すようにポリマーの曲げ弾性率及び酸素バリアー性は、1.98Gpa、205cc/cm²/日と向上した。しかし、比較例8に示すように、水素結合性官能基を有するポリオレフィンオリゴマーの量を増やすと、酸素バリアー性は280cc/cm²/日と逆に低下する傾向が観測された。これは、酸変性オリゴマーが多量にポリプロピレン中に含有されることにより、ポリプロピレンの結晶構造が乱れることによりガス透過性が向上したことに由来すると考えられる。

【0053】これに対して、実施例1～実施例5に示すように、水素結合性官能基を有するポリオレフィンオリゴマーは使用せずに、結晶側面(A)を修飾する化学組成物を用いた場合、曲げ弾性率はいずれも単独のポリオレフィン樹脂に対して2倍以上、酸素バリアー性は単独のポリプロピレンに対していずれも1/2以下と、顕著な物性改善効果が観測された。特筆すべきは、実施例3及び3-2にて過酸化物を用いた場合で、曲げ弾性率がそれぞれ3.22Gpa、3.11Gpa、酸素透過性

がそれぞれ145cc/cm²/日、137cc/cm²/日と、非常に良好な物性が観測された。

【0054】これは、結晶側面(A)を修飾する化学組成物の末端の不飽和結合がポリプロピレン主鎖と化学結合することにより、層状珪酸塩の結晶薄片を引き剥がす効果、即ち図2にモデル的に示した効果によって、結晶薄片の分散がより進行したものと考えられる。また、実施例3-3、3-4、3-5はいずれも層状珪酸塩を処理する化学組成物を高分子量化することで層状珪酸塩の結晶薄片を引き剥がす効果を高めることを狙ったものであるが、いずれも高い曲げ弾性率及び酸素バリアー性の向上が観測された。

【0055】また、実施例4に示すように、形状異方性効果の高い層状珪酸塩（膨潤性マイカ）を用いる場合には、さらに物性向上効果が高いことがわかる。さらに、実施例5に示すように、本発明はポリプロピレン樹脂のみならず、その他のポリオレフィン樹脂についても有効な発明であることが判明した。また、比較例8は特開平9-183910の方法による方法を用いたものである。この方法は、あらかじめ有機溶媒を層状珪酸塩の層間に含浸させて層間距離を開いておくことで、結晶薄片の分散性を上昇させることを狙ったものであるが、実際には、酸素バリアー性については改善効果がみられるものの、残存溶媒が簡単には抜けきらないために、曲げ弾性率はほとんど向上されなかった。押出機のベント口程度では溶媒を完全に除去するのは困難であり、その意味で工業的見地からは非現実的な手法であると考えられる。

【0056】

【発明の効果】本発明のポリオレフィン系樹脂複合材料

は、上述の通り構成され、ポリオレフィン系樹脂100重量部及び有機化層状珪酸塩0.1～50重量部からなり、層状珪酸塩が、結晶構造中に交換性カチオンとして含有する金属イオンをカチオン系界面活性剤にてイオン交換された有機化層状珪酸塩であり、且つこの有機化層状珪酸塩の結晶側面の水酸基が、水酸基との化学結合性もしくは化学親和性を有する官能基を分子の末端に有する化学物質にて化学修飾されて成るので、ポリオレフィンの弾性率およびガスバリア性等の物性が著しく改良されたものである。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明のポリオレフィン系樹脂複合材料を得るために用いられる層状珪酸塩の模式的斜視図。

【図2】図1の要部を部分的に拡大した概念図。

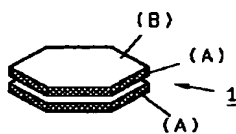
【図3】接着シートを被着基板から引き剥がす状態を示す側面図である。

【図4】本発明のポリオレフィン系樹脂複合材料中をガス分子が透過する状態を説明するための断面図。

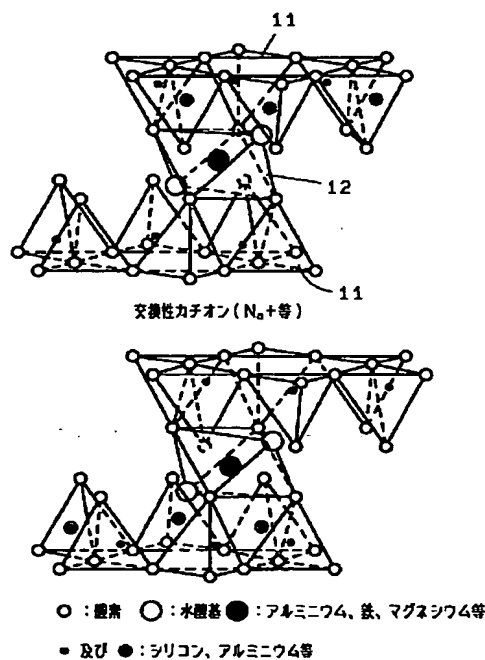
【符号の説明】

- (1) 層状珪酸塩
- (11) 4面体
- (12) 8面体
- (2) ポリオレフィン系樹脂
- (3) 接着シート
- (4) 被着基板
- (A) 層状珪酸塩の結晶側面
- (B) 層状珪酸塩の結晶表面

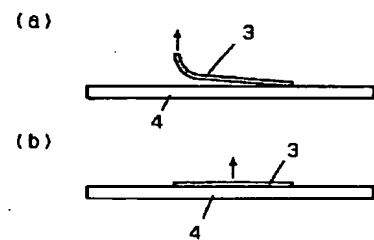
【図1】



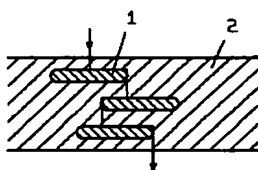
【図2】



【図3】



【図4】



フロントページの続き

(72)発明者 植田 直樹
京都市南区上鳥羽上調子町2-2 積水化
学工業株式会社内

Fターム(参考) 4J002 AC061 BB031 BB051 BB121
BB151 BB171 BP021 DJ006
EN137 EW177 FA016 FB086
FD317

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.